

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

13.09.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月 6日

REC'D 02 DEC 2004
WIPO PCT

出願番号 Application Number: 特願 2004-031194

[ST. 10/C]: [JP 2004-031194]

出願人 Applicant(s): 国立大学法人東北大学

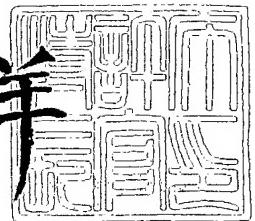
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** U2003P206  
**【特記事項】** 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願  
**【提出日】** 平成16年 2月 6日  
**【あて先】** 特許庁長官 今井 康夫 殿  
**【国際特許分類】** H01L 21/324  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地川内住宅1-101  
 【氏名】 川崎 雅司  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区三条町14-2-58  
 【氏名】 大友 明  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区上杉1-13-10外記丁宿舎22  
 【氏名】 福村 知昭  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区鷺ヶ森2-22-38 グレース鷺ヶ森20  
 1  
 【氏名】 塚▲崎▼ 敦  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋3-7-25 ビューパレス米ヶ袋1  
 02  
 【氏名】 大谷 亮  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 391012394  
 【氏名又は名称】 東北大学長  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100072051  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 杉村 興作  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 9711018

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

薄膜製造方法であって、

所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、

薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、

前記第2温度において薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含むことを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 2】**

請求項1に記載の薄膜成長方法において、前記低温高ドープ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドープ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 3】**

薄膜製造方法であって、

所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、

薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップとを含むことを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 4】**

請求項3に記載の薄膜成長方法において、前記低温高ドープ層成長ステップ及びアニール処理ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 5】**

請求項1ないし4のいずれか1項に記載の薄膜製造方法において、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする薄膜製造方法。

**【請求項 6】**

p型酸化亜鉛薄膜製造方法であって、

所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、

酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、

前記第2温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含むことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

**【請求項 7】**

請求項6に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記低温高ドープ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドープ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

**【請求項 8】**

請求項6又は7に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記第1温度を約300℃、前記第2温度を約800℃としたことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

**【請求項 9】**

請求項6ないし8のいずれか1項に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法において、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とするp型酸化亜鉛薄膜製造方法。

**【請求項 10】**

請求項6ないし8のいずれか1項に記載のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項 11】**

請求項10に記載の半導体デバイスにおいて、発光デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜及びp型酸化亜鉛薄膜製造方法と半導体デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜製造方法に関し、特にp型酸化亜鉛薄膜製造方法に関する。本発明は、このような方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスにも関する。

【背景技術】

【0002】

例えば紫外線発光素子などに用いられるIII-V族窒化物に継ぐ新しい薄膜材料として、酸化亜鉛が注目されている。このような酸化亜鉛薄膜には、高い結晶性及び表面平坦性が求められ、p型化を行うために窒素を高濃度でドーピングすることが要求される。しかしながら、高い結晶性及び表面平坦性を得るために成長温度を高くする必要があり、高濃度にドーピングを行うためには成長温度を低くする必要がある。窒素は酸化亜鉛中でアクセプタとして活性化することが知られているが、酸化亜鉛薄膜の成長中に高濃度(100 ppm程度)にドーピングを行うには、成長温度を下げなければならず、通常は500°C程度の成長温度でドーピングを行っていた。

【0003】

本願発明者等による特開2000-277534号明細書「半導体デバイス」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上にパルスレーザ堆積法で酸化亜鉛薄膜を形成することにより、酸化亜鉛層の結晶性や電気特性をバルク単結晶に近づけた半導体デバイスが開示されている。しかしながらこの従来技術においても、結晶性が未だ完全ではないため、p型化には至っていなかった。

【0004】

本願発明者等による特願2003-335898号明細書「半導体素子及びその製造方法」において、酸化亜鉛の格子定数と整合性の高い格子定数を持つ材料から成る基板上に堆積され、アニールされたバッファ層を用いることで、その上に堆積された酸化亜鉛層の結晶性、光学特性や電気特性がバルクに匹敵する単結晶薄膜が得られたことが示されている。しかしながらこの従来技術においても、p型化には至っていなかった。

【0005】

他方において、従来薄膜を加熱する手段としては抵抗加熱ヒータが使用されていたが、本願発明者等による特開2000-87223号明細書「レーザ加熱装置」では、レーザ光を使用することにより、酸化雰囲気下での使用が可能になり、また絶縁性基板でも有効に加熱することができる加熱装置が開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したことを鑑み、本発明は、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度でドーパントをドーピングすることができる薄膜製造方法を提供することを目的とする。本発明はさらに、高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度で窒素をドーピングすることができるp型酸化亜鉛薄膜製造方法も提供する。本発明はさらに、このp型酸化亜鉛薄膜製造方法により製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具える半導体デバイスも提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による薄膜製造方法の一実施例は、所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、前記第2温度において薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含むことを特徴とする。

**【0008】**

本発明による薄膜製造方法の他の実施例は、前記低温高ドープ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドープ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。

**【0009】**

本発明による薄膜製造方法のさらに他の実施例は、所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップとを含むことを特徴とする。

**【0010】**

本発明による薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記低温高ドープ層成長ステップ及びアニール処理ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。

**【0011】**

本発明による薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする。

**【0012】**

本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の一実施例は、所定の第1温度において酸化亜鉛薄膜を成長させながら窒素をドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、酸化亜鉛薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において酸化亜鉛薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、前記第2温度において酸化亜鉛薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含むことを特徴とする。

**【0013】**

本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の他の実施例は、前記低温高ドープ層成長ステップ、アニール処理ステップ、及び高温低ドープ層成長ステップを所定の回数繰り返すことを特徴とする。

**【0014】**

本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法のさらに他の実施例は、前記第1温度を約300℃、前記第2温度を約800℃としたことを特徴とする。

**【0015】**

本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法の依然として他の実施例は、前記第1温度から前記第2温度への加熱を、レーザ光を照射して行うことを特徴とする。

**【0016】**

本発明による半導体デバイスの一実施例は、上述した本発明によるp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜を具えることを特徴とする。

**【0017】**

本発明による半導体デバイスの他の実施例は、発光デバイスであることを特徴とする。

**【発明の効果】****【0018】**

本発明によれば、薄膜の成長中に多段階アニール処理することによって、高い結晶性及び表面平坦性を維持したまま、高濃度でドーパントをドーピングすることが可能になる。コンピュータ制御されたレーザを熱源とする薄膜製造装置を用いることにより、通常の抵抗加熱ヒータでは困難な急激な温度昇降を行うことが可能になる。本発明によれば、酸化亜鉛薄膜の高い結晶性、表面平坦性を維持しつつ、窒素を高濃度にドーピングすることができる。本発明によれば、p型酸化亜鉛単結晶薄膜を得ることができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0019】**

図1は、本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。薄膜製造装置1は、制御コンピュータ2と、Nd:YAGレーザ4と、光ファイバ6と、レンズ8と、基板ホルダ10と、原料ターゲット12と、ビューポート(エキシマレーザ導入ポート)14とを具える。薄膜製造装置1は、基本的には当業者には既知

であるパルスレーザ堆積装置であって、原料ターゲット12にビューポート14から導入されたエキシマレーザを照射してアブレーションすることで、基板ホルダ10に固定された基板上に薄膜を形成する。薄膜製造装置1は、さらに、上記で引用した特開2000-87223号明細書「レーザ加熱装置」と同様に、コンピュータ2によって制御されたNd:YAGレーザ4を光ファイバ6で導いてレンズ8で集束させ基板ホルダ10を加熱するように構成されている。基板加熱機構には、必ずしもNd:YAレーザ光を用いる必要はなく、半導体レーザ光や赤外線ランプ等の他の光学的方法を用いても同様の効果を得ることができる。以下に、例としてこのような薄膜製造装置を使用して行う本発明による薄膜製造方法を説明する。

### 【0020】

図2は、本発明による薄膜製造方法の第1実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第1ステップとして、約300℃の第1温度T<sub>1</sub>においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間t<sub>1</sub>の間成長させ、低温高ドープ層を形成する。温度T<sub>1</sub>の定義は、時間t<sub>1</sub>における最初と最後の温度の相加平均値である( $T_1 = (T_{1S} + T_{1E}) / 2$ )。このような低温高ドープ層の形成は、窒素ドープ量を高めるのに有効である。次に第2ステップとして、薄膜の成長を中断し、コンピュータ2の制御によりNd:YAGレーザ光を基板ホルダ10に照射することによって、前記薄膜の温度を約800℃の第2温度T<sub>2</sub>まで上昇させる。第2温度を時間t<sub>2</sub>の間維持し、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドープによる結晶欠陥を補償することができる。以後、前記第1及び第2ステップを所定の回数繰り返す。

### 【0021】

図3は、本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。まず第1ステップとして、前記第1実施例と同様に、約300℃の第1温度T<sub>1</sub>においてドーパントをドーピングしながら薄膜を時間t<sub>1</sub>の間成長させ、低温高ドープ層を形成する。このような低温高ドープ層の形成は、窒素ドープ量を高めるのに有効である。次に第2ステップとして、コンピュータ2の制御によりNd:YAGレーザ光を基板ホルダ10に照射することによって、前記薄膜の温度を約800℃の第2温度T<sub>2</sub>まで上昇させる。第2温度を時間t<sub>2</sub>の間維持し、前記薄膜をアニール処理する。このような高温のアニール処理は、ドープによる結晶欠陥を補償することができる。次に第3ステップとして、温度をT<sub>2</sub>に保ったまま、薄膜を時間t<sub>3</sub>の間成長させ、高温低ドープ層を形成する。このような高温低ドープ層は、前記低温高ドープ層の形成で一端荒れた表面を再び原子レベルで平滑にする。以後、前記第1、第2及び第3ステップを所定の回数繰り返す。薄膜の原料を酸化亜鉛とし、ドーパントを窒素とした場合、高い結晶性、表面平坦性を有すると共に、窒素を高濃度にドーピングした酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

### 【0022】

図4は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜と、成長温度一定のドーピングを行う従来の薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜とにおいて測定した窒素濃度を示すグラフである。本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜は、低温高ドープ層が9nm、高温低ドープ層が1nmであり、上記第2実施例の3つのステップを含む方法によって製造されたものである。このグラフにおいて、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の成長温度は、図3に示す温度プロファイルにおけるT<sub>1</sub>としている。本発明によって製造された酸化亜鉛薄膜は、従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜に比べて、平均した成長温度が高いにもかかわらず、窒素濃度が高い。これは、低温でドープされた窒素が高温アニール時に気化せず膜中に残留することを意味している。

### 【0023】

図5は、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法とによって窒素濃度が等しい条件で各々製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち、図4のA及びBで示す条件下で製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。各々の顕微鏡像の下に薄膜の

抵抗率を示す。従来の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜の $5 \Omega \text{ cm}$ に対し、本発明の方法によって製造された酸化亜鉛薄膜では $100 \Omega \text{ cm}$ とより高い抵抗率を示している。これは、高温でアニール処理を行う本発明の方法が、結晶欠陥の補償に有効であることを示唆している。このような効果は上記第1実施例の2つのステップを含む方法によっても得ることができ、酸化亜鉛、窒素以外の材料に対しても有効である。

#### 【0024】

したがって、本発明の酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、原子レベルで平坦な成長表面を維持しながら高濃度の窒素を酸化亜鉛にドーピングすることができるため、高い結晶性を有するp型酸化亜鉛を形成することができる。

#### 【0025】

図6は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性である。挿入図は、350Kで測定したホール抵抗の磁場依存性であり、正の傾きはキャリアがホールであることを示している。300K～350Kで測定したホール抵抗から計算したキャリア濃度は、 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を示しており、ホールの活性化エネルギーは、260meVと求められている。従来の酸化亜鉛薄膜製造方法によって製造された薄膜、すなわち、図4のAで示す条件で製造された酸化亜鉛薄膜は、n型の電気伝導を示した。

#### 【0026】

図7は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜の室温で測定されたフォトoluminescenceスペクトルである。p型酸化亜鉛薄膜は、顕著なフリーなアクセプタ発光（図中ではFAと標記）を示すのに対して、従来のn型酸化亜鉛薄膜は、自由励起子発光（図中ではEexと標記）を示す。前者の発光ピークの観測は、ホールの導入に伴う現象のひとつである。

#### 【0027】

図8は、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法と従来の酸化亜鉛薄膜製造方法で窒素を添加せずに製造された酸化亜鉛薄膜、すなわち図7で示された薄膜を上下に接合した構造の整流特性である。これはpn接合が示す現象のひとつであり、本発明のp型酸化亜鉛薄膜によって、pn接合の作製が可能であることを示している。順バイアス方向において20V程度で電流が増加する理由は、pn接合下部におけるn型酸化亜鉛薄膜のシート抵抗が高いためである。pn接合面だけの抵抗成分だけを考慮すれば、順バイアスにおける立ち上がりの電圧はバンドギャップ程度（3V）になる。逆バイアス方向において、電流の増加が見られないのは、図5のBで示されるようにp型酸化亜鉛薄膜の表面が原子レベルで平坦であるため、ピンホール等によるリーク電流が生じないためである。したがって、本結果は本発明で得られたpn接合が高品質であることを示している。

#### 【0028】

図9は、図8で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加した時のエレクトロルミネッセンススペクトルである。電流値の増加に伴って、410～430nmの波長範囲の増加が著しい。これは、バンド端発光に起因する発光である。したがって、この結果は、酸化亜鉛発光素子が形成されていることを示すものである。小電流時のプロードな発光は、図7で示されているFA発光に似ている。これは、電子とホールが再結合する領域がp型酸化亜鉛側へ偏っていることを示唆しており、p型酸化亜鉛のホール濃度がn型酸化亜鉛の電子濃度に比べて少ないということに対応している。

#### 【0029】

図10は、図9で示されている酸化亜鉛pn接合に順バイアスを印加したときのエレクトロルミネッセンススペクトルの積算強度を電流値の関数としてプロットしたグラフである。電流値の2乗に対して線形に増加する発光強度は、これまで報告されている発光素子と同様である。

#### 【0030】

上述したように、本発明のp型酸化亜鉛薄膜製造方法によれば、実際にp型酸化亜鉛薄膜を製造することができ、紫外線発光素子だけでなく酸化亜鉛バイポーラトランジスタな

どの電子デバイスの形成も可能になる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0031】**

【図1】本発明による薄膜製造方法を実行するのに好適な薄膜製造装置の構成を示す線図である。

【図2】本発明による薄膜製造方法の第1実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。

【図3】本発明による薄膜製造方法の第2実施例の成長温度と薄膜堆積のシーケンスを示すグラフである。

【図4】本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜において測定した窒素濃度を示すグラフである。

【図5】本発明の方法と従来の方法とによって製造された酸化亜鉛薄膜の表面原子間力顕微鏡像である。

【図6】本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜の電気特性を示すグラフである。

【図7】本発明の方法によって製造されたp型酸化亜鉛薄膜と従来の方法によって製造されたn型酸化亜鉛薄膜のフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【図8】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛p n接合の整流特性を示すグラフである。

【図9】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛p n接合のエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

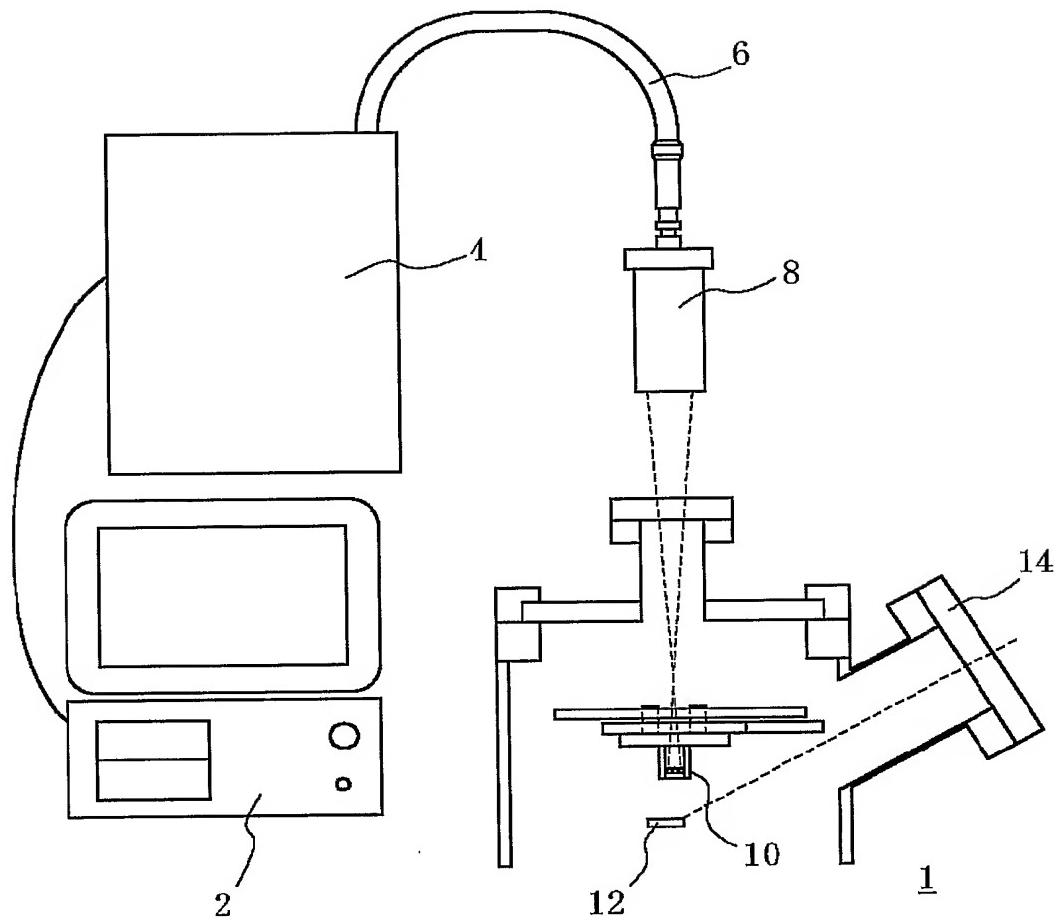
【図10】本発明の方法によって製造された酸化亜鉛p n接合のエレクトロルミネッセンス強度の注入電流依存性を示すグラフである。

**【符号の説明】**

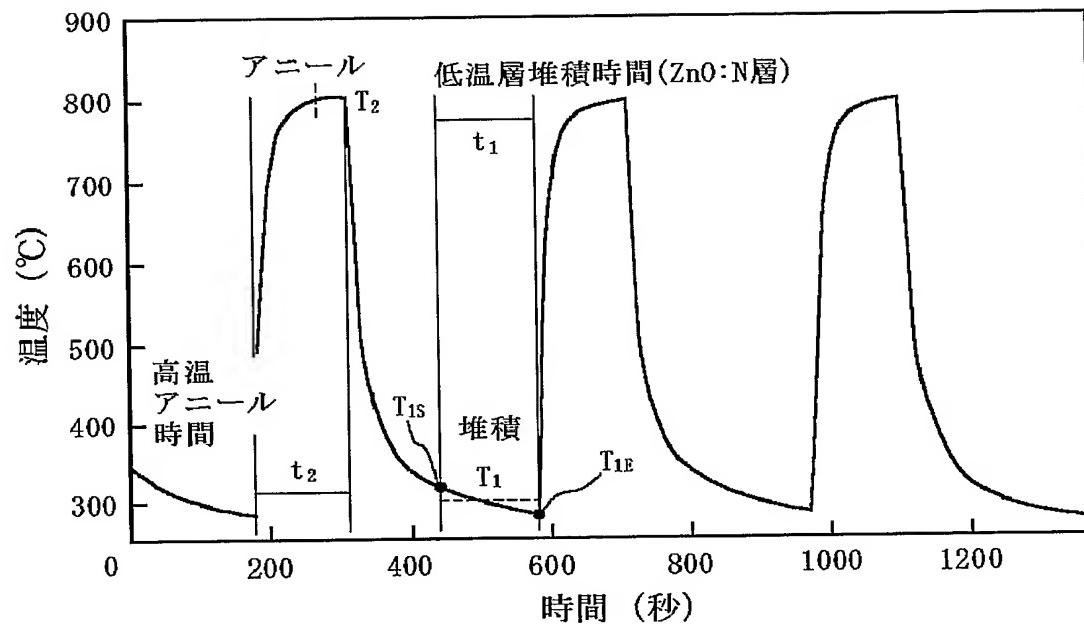
**【0032】**

- 1 薄膜製造装置
- 2 制御コンピュータ
- 4 Nd : YAG レーザ
- 6 光ファイバ
- 8 レンズ
- 10 基板ホルダ
- 12 原料ターゲット
- 14 ビューポート

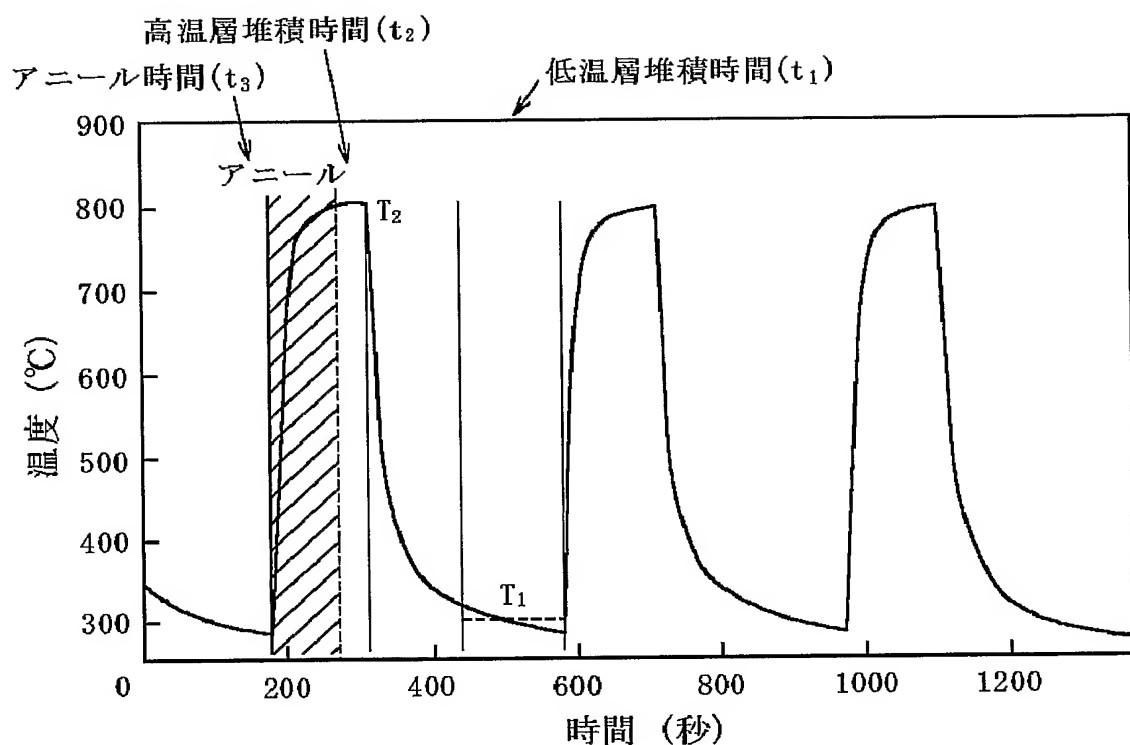
【書類名】 図面  
【図 1】



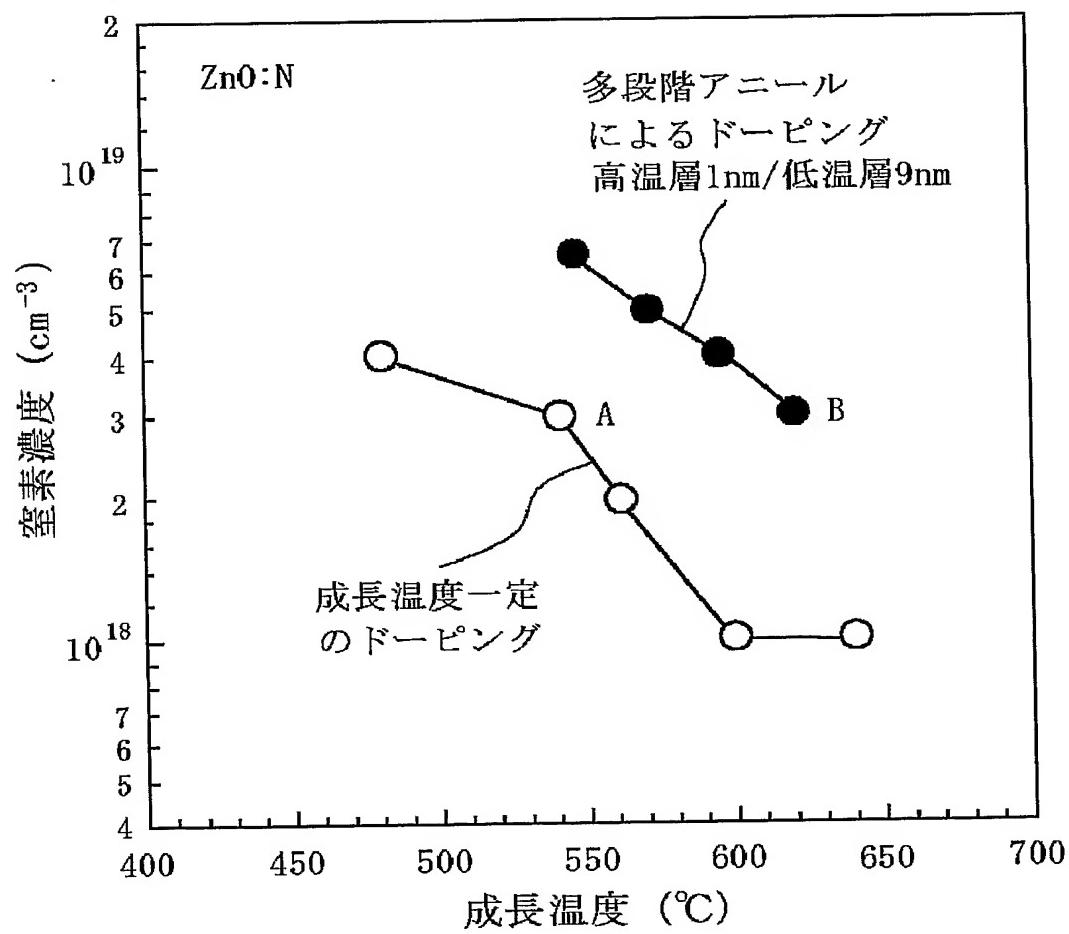
【図2】



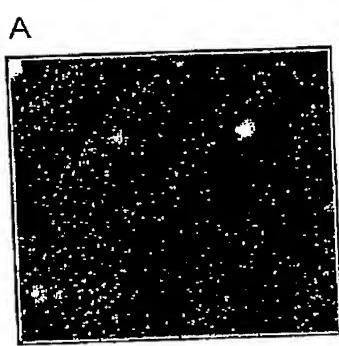
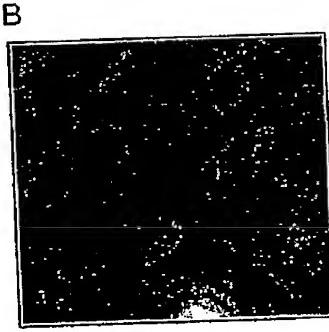
【図3】



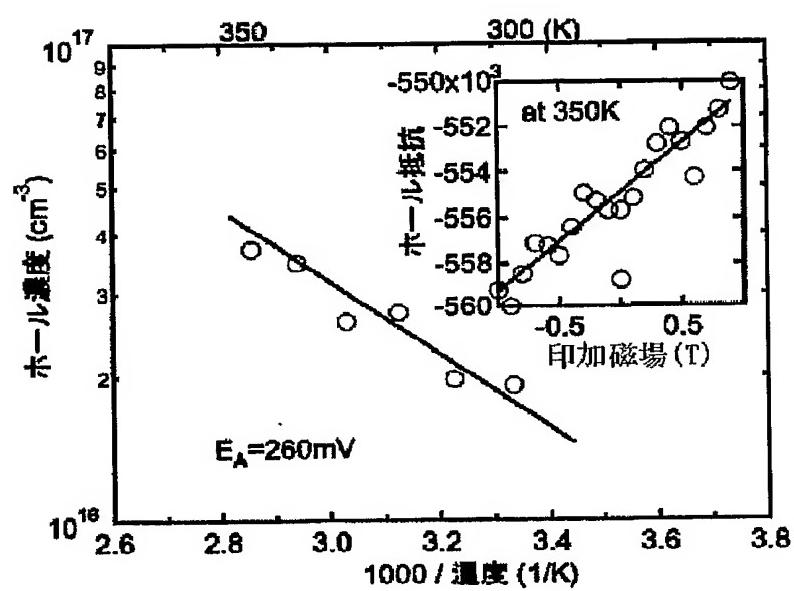
【図4】



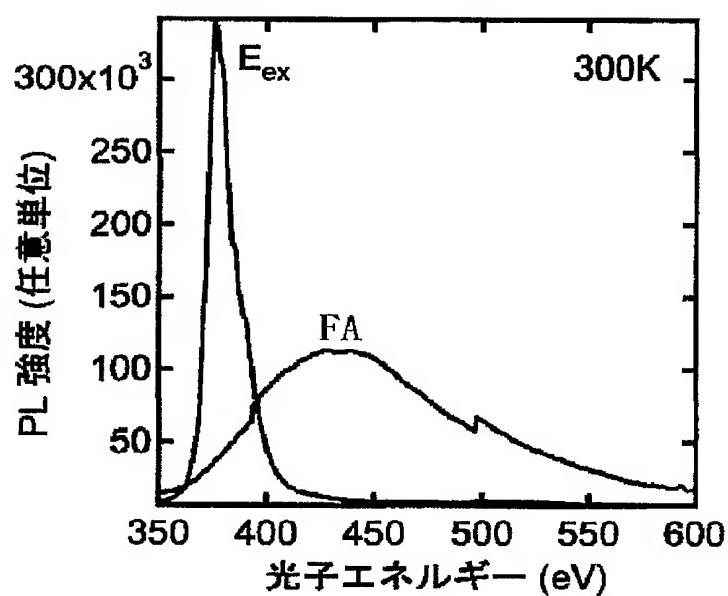
【図5】

抵抗率～ $5\Omega\text{cm}$ 抵抗率～ $100\Omega\text{cm}$

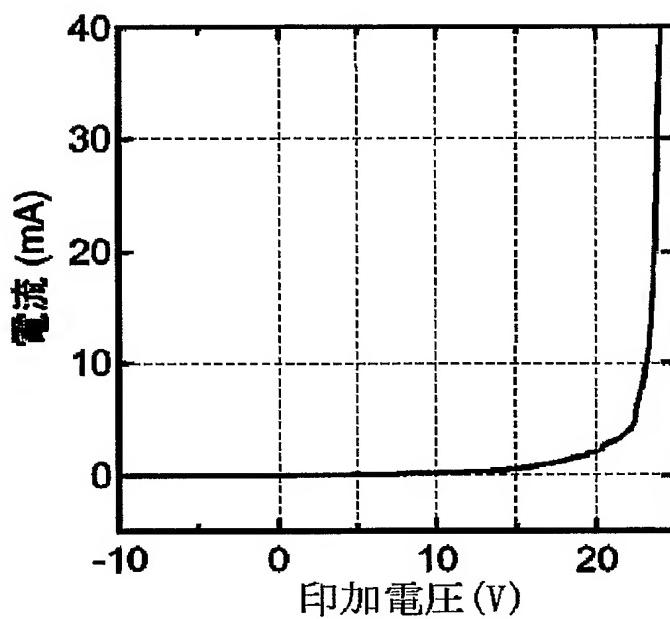
【図6】



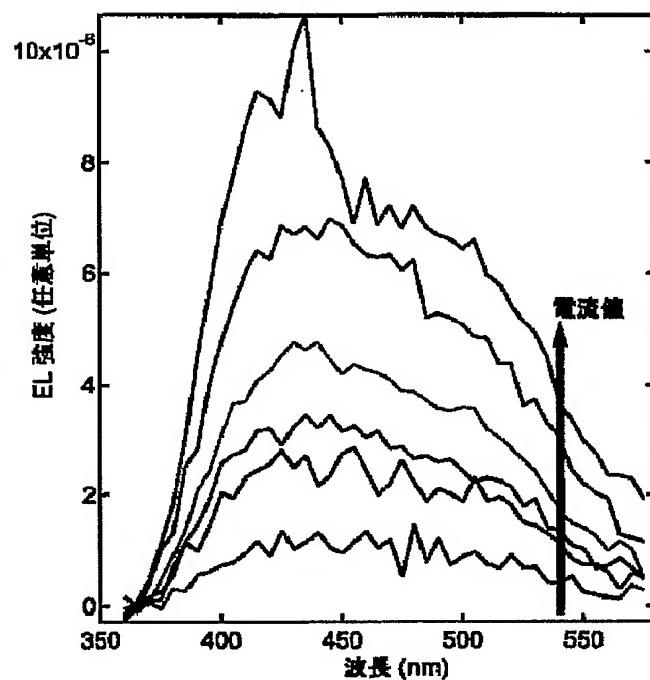
【図7】



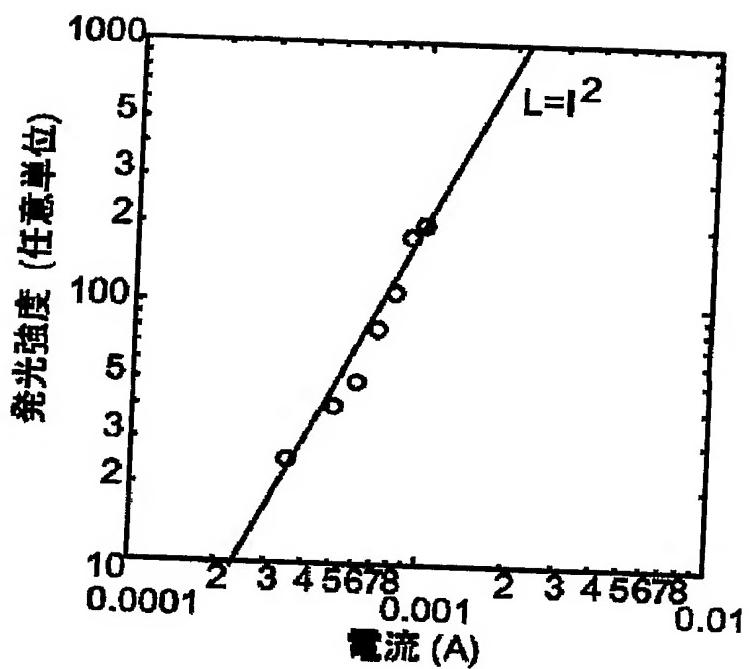
【図8】



【図 9】



【図10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高い結晶性及び表面平坦性を実現すると共に、高濃度でドーパントをドーピングすることができる薄膜製造方法を提供する。

【解決手段】所定の第1温度において薄膜を成長させながらドーパントをドーピングする低温高ドープ層成長ステップと、薄膜の成長を中断し前記第1温度より高い所定の第2温度において薄膜をアニール処理するアニール処理ステップと、前記第2温度において薄膜を成長させる高温低ドープ層成長ステップとを含む。

【選択図】図3

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成16年 6月18日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2004- 31194  
【承継人】  
【識別番号】 504157024  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1  
【氏名又は名称】 国立大学法人東北大学  
【代表者】 総長 吉本 高志  
【連絡先】 研究協力部産学連携課知的財産係 佐藤 剛  
【その他】 電話番号 022-217-4839  
15文科会第1999号に基づく承継

特願 2004-031194

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[391012394]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1991年 1月 22日

新規登録

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号  
東北大学長

特願2004-031194

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[504157024]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2004年 4月20日

新規登録

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号  
国立大学法人東北大学